

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2001年 9月17日
Date of Application:

出願番号 特願2001-282318
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2001-282318]

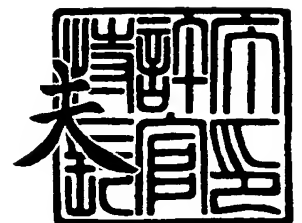
出願人 新日本石油株式会社
Applicant(s):



2003年12月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 11-0331

【提出日】 平成13年 9月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C10M133/56
C10M125/26

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日石三菱株式会社
潤滑油部潤滑油研究所内

【氏名】 守田 英太郎

【特許出願人】

【識別番号】 000004444

【氏名又は名称】 日石三菱株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103285

【弁理士】

【氏名又は名称】 森田 順之

【選任した代理人】

【識別番号】 100093540

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡澤 英世

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 073406

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 潤滑油組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 潤滑油基油に、(A) ホウ素含有無灰分散剤を、潤滑油組成物全量基準で、ホウ素元素量として 0. 0 2 ~ 0. 1 質量%、(B) 全塩基価 0 ~ 5 0 0 m g K O H / g のアルカリ土類金属系清浄剤を、潤滑油組成物全量基準で、アルカリ土類金属量として 0. 0 1 質量%以上、および (C) アルカリ金属ホウ酸塩もしくはその水和物を配合してなることを特徴とする潤滑油組成物。

【請求項 2】 前記 (C) 成分がホウ酸カリウム水和物であることを特徴とする請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 3】 前記 (C) の配合量が、潤滑油組成物全量基準で、ホウ素元素量として 0. 0 0 2 ~ 0. 1 質量%であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 4】 前記 (A) 成分がホウ素化合物で変性されたコハク酸イミドであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかの項に記載の潤滑油組成物。

【請求項 5】 前記 (B) 成分がアルカリ土類金属スルホネート又はアルカリ土類金属サリシレートであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかの項に記載の潤滑油組成物。

【請求項 6】 前記 (B) 成分のアルカリ土類金属がカルシウムであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかの項に記載の潤滑油組成物。

【請求項 7】 湿式クラッチを有する自動変速機に使用されることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかの項に記載の潤滑油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、潤滑油組成物に関し、詳しくは優れた摩耗防止性と長い疲労寿命を有する自動車用変速機に好適な潤滑油組成物に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

自動車用自動変速機は、トルクコンバータ、遊星ギヤ、軸受、湿式クラッチ、およびこれらを制御する油圧制御機構から構成されるが、近年、自動車エンジンの高出力化、自動変速機のコンパクト化が進むにともなって、従来よりさらに一層変速機への負荷が増大している。この変速機に充填される潤滑油である変速機油は、ベアリング、歯車などにおいて、高い潤滑性能を維持した状態で優れた極圧性、摩耗防止性を備えていること、またピッチングやフレーキング（損傷などによる潤滑面の欠陥）等を長期にわたり防止する疲労寿命に優れているが要求される。

【0003】

このような要求を達成するために、例えば自動車用変速機油等の潤滑油には、優れた極圧性、摩耗防止性を有する、イオウ系添加剤やリン系添加剤を添加することが知られている。このうちイオウ系添加剤は、極圧性に優れる反面、金属表面に対する活性が強いために、腐食摩耗による摩耗が避けられず、単独で使用するには問題がある。一方、リン系添加剤はイオウ系添加剤と比較して、金属表面に対する活性が弱いため、腐食摩耗などによる摩耗は少ないものの、過酷な条件下での極圧性が要求される自動車用変速機に対しては、リン系添加剤を単独で利用した場合にはピッチングやフレーキングを防止する極圧性能が不足して問題になることが多い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、以上のような事情に鑑み、摩耗防止性に優れ、併せてピッチング防止による疲労寿命が改善された潤滑油組成物、特に自動車用変速機油として好適な潤滑油組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のホウ素含有無灰分散剤、金属系清浄剤、およびアルカリ金属ホウ酸塩類を併用することで、摩耗防止性に優れ、ピッチング防止による疲労寿命を改善できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 6 】

すなわち、本発明は、潤滑油基油に、（A）ホウ素含有無灰分散剤を、潤滑油組成物全量基準で、ホウ素元素量として 0. 0 2 ～ 0. 1 質量%、（B）全塩基価 0 ～ 5 0 0 m g K O H / g のアルカリ土類金属系清浄剤を、潤滑油組成物全量基準で、アルカリ土類金属量として 0. 0 1 質量%以上、および（C）アルカリ金属ホウ酸塩もしくはその水和物を配合してなることを特徴とする潤滑油組成物である。

【 0 0 0 7 】

本発明においては、前記（C）成分がホウ酸カリウム水和物であることが好ましい。

また、前記（C）の配合量が、潤滑油組成物全量基準で、ホウ素元素量として 0. 0 0 2 ～ 0. 1 質量%であることが好ましい。

また、前記（A）成分がホウ素化合物で変性されたコハク酸イミドであることが好ましい。

また、前記（B）成分がアルカリ土類金属スルホネート又はアルカリ土類金属サリシレートであることが好ましい。

また、前記（B）成分のアルカリ土類金属がカルシウムであることが好ましい。

また、前記潤滑油組成物が、湿式クラッチを有する自動変速機に使用されることが好ましい。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳述する。

【 0 0 0 9 】

（1）潤滑油基油

本発明の潤滑油組成物における潤滑油基油としては、通常の潤滑油の基油として用いられる任意の鉱油及び／又は合成油が使用できる。

鉱油としては、具体的には例えば、原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、

水素化精製、硫酸洗浄、白土処理等の精製処理等を適宜組み合わせて精製したパラフィン系、ナフテン系等の油やノルマルパラフィン等が使用できる。

【0010】

また合成油としては、特に制限はないが、ポリ- α -オレフィン（例えば、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー、エチレン-プロピレンオリゴマー等）又はその水素化物、イソブテンオリゴマー又はその水素化物、イソパラフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ジエステル（例えば、ジトリデシルグルタレート、ジ2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ2-エチルヘキシルセバケート等）、ポリオールエステル（例えば、トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトール2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネート等）、ポリオキシアルキレングリコール、ジアルキルジフェニルエーテル、並びにポリフェニルエーテル等が使用できる。

潤滑油基油の動粘度は、特に限定されず、通常100℃における動粘度は1～20 mm²/s、好ましくは2～10 mm²/sである。

【0011】

(2) (A) ホウ素含有無灰分散剤

本発明の潤滑油組成物における(A)成分は、ホウ素含有無灰分散剤である。

本発明の(A)成分としては、ホウ素を含有していることが重要である。(A)成分としてホウ素を含有しない無灰分散剤を用いた場合は、後に述べる(B)成分および(C)成分と併用しても、ピッチングやフレーキングなどの疲労を防止する性能が十分発揮できなくなるばかりか、潤滑油組成物としての耐摩耗性や酸化安定性に劣るため本発明の目的を達成できない。

(A)成分中のホウ素含有量は任意であるが、上述の疲労寿命と耐摩耗性に優れることから、その含有量の下限値は0.2質量%であることが好ましく、より好ましくは0.4質量%である。一方、その含有量の上限値は4質量%であることが好ましく、より好ましくは2.5質量%である。

【0012】

(A)成分としては、具体的には、例えば炭素数40～400のアルキル基又

はアルケニル基を分子中に少なくとも 1 個有する含窒素化合物又はその誘導体等の、ホウ素化合物による変性物が挙げられ、これらの中から任意に選ばれる 1 種類あるいは 2 種類以上を配合することができる。

このアルキル基又はアルケニル基としては、直鎖状でも分枝状でも良いが、好ましいものとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等のオレフィンのオリゴマーや、エチレンとプロピレンのコオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基や分枝状アルケニル基等が挙げられる。

このアルキル基又はアルケニル基の炭素数は任意であるが、好ましくは 40～400、より好ましくは 60～350 である。アルキル基又はアルケニル基の炭素数が 40 未満の場合は化合物の潤滑油基油に対する溶解性が低下する恐れがあり、一方、アルキル基又はアルケニル基の炭素数が 400 を越える場合は、潤滑油組成物の低温流動性が悪化する恐れがあるため、それぞれ好ましくない。

【0013】

前記含窒素化合物又はその誘導体の具体例としては、例えば、

(A-1) 炭素数 40～400 のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも 1 個有するコハク酸イミド、あるいはその誘導体

(A-2) 炭素数 40～400 のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも 1 個有するベンジルアミン、あるいはその誘導体

(A-3) 炭素数 40～400 のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも 1 個有するポリアミン、あるいはその誘導体

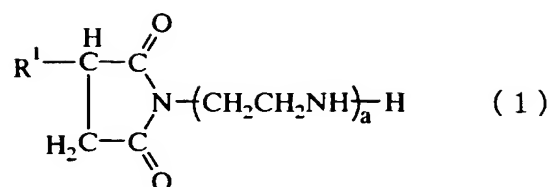
の中から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物等が挙げられる。

【0014】

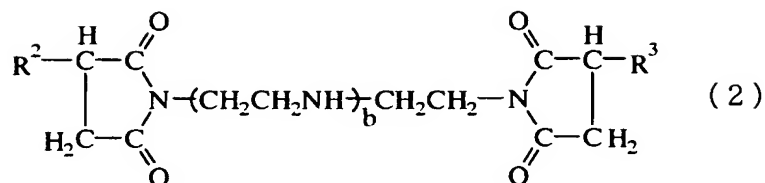
前記の (A-1) コハク酸イミドとしては、より具体的には、下記の一般式 (1) 及び (2) で示される化合物等が挙げられる。

【0015】

【化 1】



【化 2】



【0016】

前記一般式(1)中、 R^1 は炭素数40～400、好ましくは60～350のアルキル基又はアルケニル基を示し、 a は1～5、好ましくは2～4の整数を示す。

前記一般式(2)中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ個別に炭素数40～400、好ましくは60～350のアルキル基又はアルケニル基を示し、 b は0～4、好ましくは1～3の整数を示す。

【0017】

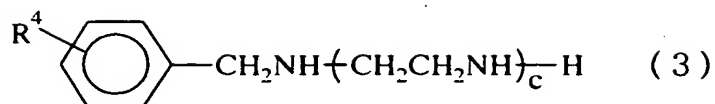
なお、コハク酸イミドとしては、イミド化に際しては、ポリアミンの一端に無水コハク酸が付加した、一般式(1)のようないわゆるモノタイプのコハク酸イミドと、ポリアミンの両端に無水コハク酸が付加した、一般式(2)のようないわゆるビスタイプのコハク酸イミドがあるが、そのいずれでも、またこれらの混合物でも使用可能である。

【0018】

前記の(A-2)ベンジルアミンとしては、より具体的には、一般式(3)で表される化合物等が挙げられる。

【0019】

【化3】



【0020】

前記一般式(3)中、 R^4 は炭素数40～400、好ましくは60～350のアルキル基又はアルケニル基を示し、 c は1～5、好ましくは2～4の整数を示す。

【0021】

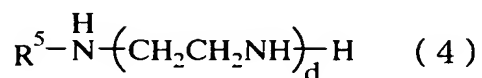
このベンジルアミンの製造方法は何ら限定されるものではないが、例えば、プロピレンオリゴマー、ポリブテン、エチレン- α -オレフィン共重合体等のポリオレフィンをフェノールと反応させてアルキルフェノールとした後、これにホルムアルデヒドとジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミンをマンニッヒ反応により反応させることにより得ることができる。

【0022】

前記の(A-3)ポリアミンとしては、より具体的には、一般式(4)で表される化合物等が挙げられる。

【0023】

【化4】



【0024】

前記一般式(4)中、 R^5 は炭素数40～400、好ましくは60～350のアルキル基又はアルケニル基を示し、 d は1～5、好ましくは2～4の整数を示す。

【0025】

このポリアミンの製造法は何ら限定されるものではないが、例えば、プロピレンオリゴマー、ポリブテン、エチレン- α -オレフィン共重合体等のポリオレフ

インを塩素化した後、これにアンモニアやエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミンを反応させることにより得ることができる。

【0026】

また、前記含窒素化合物の誘導体としては、具体的には例えば、前述したような含窒素化合物に炭素数2～30のモノカルボン酸（脂肪酸等）やシュウ酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の炭素数2～30のポリカルボン酸を作用させて、残存するアミノ基及び／又はイミノ基の一部又は全部を中和したり、アミド化した、いわゆるカルボン酸変性化合物や、前述したような含窒素化合物に硫黄化合物を作用させた硫黄変性化合物及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0027】

本発明の（A）成分は、上述の含窒素化合物又はそれらの誘導体をホウ素化合物で変性したものである。

含窒素化合物又はそれらの誘導体のホウ素化合物による変性の方法は何ら限定されるものでなく、任意の方法が可能であるが、例えば、上述の含窒素化合物又はそれらの誘導体に、ホウ酸、ホウ酸塩又はホウ酸エステル等のホウ素化合物を作用させて、含窒素化合物又はそれらの誘導体中に残存するアミノ基及び／又はイミノ基の一部又は全部を中和したり、アミド化する方法が挙げられる。

【0028】

なお、ここでいうホウ素化合物としては、具体的には、オルトホウ酸、メタホウ酸及びテトラホウ酸などが挙げられる。またホウ酸塩としては、具体的には、ホウ酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩などが挙げられ、より具体的には、メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウム、過ホウ酸リチウムなどのホウ酸リチウム；メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウムなどのホウ酸ナトリウム；メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、六ホウ酸カリウム、八ホウ酸カリウムなどのホウ酸カリウム；メタホウ酸カルシウム、二ホウ酸カルシウム、四ホウ酸三カルシウム

、四ホウ酸五カルシウム、六ホウ酸カルシウムなどのホウ酸カルシウム；メタホウ酸マグネシウム、二ホウ酸マグネシウム、四ホウ酸三マグネシウム、四ホウ酸五マグネシウム、六ホウ酸マグネシウムなどのホウ酸マグネシウム；及びメタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウムなどのホウ酸アンモニウム等が挙げられる。また、ホウ酸エステルとしては、ホウ酸と好ましくは炭素数1～6のアルキルアルコールとのエステルが挙げられ、より具体的には、ホウ酸モノメチル、ホウ酸ジメチル、ホウ酸トリメチル、ホウ酸モノエチル、ホウ酸ジエチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸モノプロピル、ホウ酸ジプロピル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸モノブチル、ホウ酸ジブチル、ホウ酸トリブチル等が挙げられる。

【0029】

本発明の（A）成分としては、特に疲労寿命の向上と耐摩耗性を向上する効果に優れる点から、上述した（A-1）炭素数40～400のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するコハク酸イミド、あるいはその誘導体を含む素化合物とし、これをホウ素化合物により変性したもの、又はこれらの混合物が好ましく用いられる。

【0030】

本発明の潤滑油組成物において、（A）成分の含有量の下限值は、潤滑油組成物全量基準で、ホウ素元素量として0.02質量％であり、好ましくは0.03質量％である。一方、その含有量の上限值は、潤滑油組成物全量基準で、ホウ素元素量として0.1質量％であり、好ましくは0.08質量％である。（A）成分の含有量が上記下限値未満の場合は、（A）成分配合によるピッチングやフレーキングを防止する効果に乏しく、一方、（A）成分の含有量が上記上限値を超える場合は、潤滑油組成物の酸化安定性が悪化するため、それぞれ好ましくない。

【0031】

（3）（B）金属系清浄剤

本発明の潤滑油組成物における（B）成分は、アルカリ土類金属系清浄剤である。

本発明における (B) 成分としては、その全塩基価が $0 \sim 500 \text{ mg KOH/g}$ 、好ましくは $0 \sim 400 \text{ mg KOH/g}$ であることが望ましい。(B) 成分の全塩基価が 500 mg KOH/g を越える場合は構造的に不安定であり、組成物の貯蔵安定性が悪化するため好ましくない。なおここで言う全塩基価とは、JIS K2501「石油製品及び潤滑油—中和価試験法」の7. に準拠して測定される過塩素酸法による全塩基価を意味している。

【0032】

本発明においては、(B) 成分を併用することにより、ピッチングやフレーキングなどの疲労を防止する性能と耐摩耗性が向上するのみでなく、湿式クラッチの摩擦特性を最適化し、かつ繰り返し圧縮に対する強度低下を抑えることができる。

【0033】

(B) 成分の具体例としては、例えば

(B-1) 全塩基価が $0 \sim 500 \text{ mg KOH/g}$ のアルカリ土類金属スルフォネート

(B-2) 全塩基価が $0 \sim 500 \text{ mg KOH/g}$ のアルカリ土類金属サリシレート

(B-3) 全塩基価が $0 \sim 500 \text{ mg KOH/g}$ のアルカリ土類金属フェネートの中から選ばれる1種類又は2種類以上の金属系清浄剤等が挙げられる。

【0034】

前記の (B-1) アルカリ土類金属スルフォネートとしては、より具体的には、分子量 $100 \sim 1500$ 、好ましくは $200 \sim 700$ のアルキル芳香族化合物をスルホン化することによって得られるアルキル芳香族スルホン酸のアルカリ土類金属塩、特にマグネシウム塩及び／又はカルシウム塩が好ましく用いられ、アルキル芳香族スルホン酸としては、具体的にはいわゆる石油スルホン酸や合成スルホン酸等が挙げられる。

【0035】

石油スルホン酸としては、一般に鉱油の潤滑油留分のアルキル芳香族化合物をスルホン化したものやホワイトオイル製造時に副生する、いわゆるマホガニ

一酸等が用いられる。また合成スルホン酸としては、例えば洗剤の原料となるアルキルベンゼン製造プラントから副生したり、ポリオレフィンをベンゼンにアルキル化することにより得られる、直鎖状や分枝状のアルキル基を有するアルキルベンゼンを原料とし、これをスルホン化したもの、あるいはジノニルナフタレンをスルホン化したもの等が用いられる。またこれらアルキル芳香族化合物をスルホン化する際のスルホン化剤としては特に制限はないが、通常、発煙硫酸や硫酸が用いられる。

【0036】

また、前記の（B-2）アルカリ土類金属サリシレートとしては、より具体的には、炭素数4～30、好ましくは6～18の直鎖状又は分枝状のアルキル基を少なくとも1個有するアルキルサリチル酸のアルカリ土類金属塩、特にマグネシウム塩及び／又はカルシウム塩等が好ましく用いられる。

【0037】

また、前記の（B-3）アルカリ土類金属フェネートとしては、より具体的には、炭素数4～30、好ましくは炭素数6～18の直鎖状又は分枝状のアルキル基を少なくとも1個有するアルキルフェノールと硫黄を反応させて得られるアルキルフェノールサルファイド又はこのアルキルフェノールとホルムアルデヒドを反応させて得られるアルキルフェノールのマンニッヒ反応生成物のアルカリ土類金属塩、特にマグネシウム塩及び／又はカルシウム塩等が好ましく用いられる。

【0038】

また、アルカリ土類金属スルフォネート、アルカリ土類金属サリシレート及びアルカリ土類金属フェネートには、その金属塩が0～500mg KOH/gの範囲にある限りにおいて、アルキル芳香族スルホン酸、アルキルサリチル酸、アルキルフェノール、アルキルフェノールサルファイド、アルキルフェノールのマンニッヒ反応生成物等を、直接、マグネシウム及び／又はカルシウムのアルカリ土類金属の酸化物や水酸化物等のアルカリ土類金属塩基と反応させたり、又は一度ナトリウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩としてからアルカリ土類金属塩と置換させること等により得られる中性塩（正塩）だけでなく、さらにこれら中性塩（正塩）と過剰のアルカリ土類金属塩やアルカリ土類金属塩基（アルカリ土

類金属の水酸化物や酸化物)を水の存在下で加熱することにより得られる塩基性塩や、炭酸ガスの存在下で中性塩(正塩)をアルカリ土類金属の塩基と反応させることにより得られる過塩基性塩(超塩基性塩)も含まれる。

【0039】

なお、これらの反応は、通常、溶媒(ヘキサン等の脂肪族炭化水素溶剤、キシレン等の芳香族炭化水素溶剤、軽質潤滑油基油等)中で行われる。また、金属系清浄剤は通常、軽質潤滑油基油等で希釈された状態で市販されており、また、入手可能であるが、一般的に、その金属含有量が1.0~20質量%、好ましくは2.0~16質量%のものをを用いるのが望ましい。

【0040】

本発明の潤滑油組成物において、(B)成分の含有量の下限値は、潤滑油組成物全量基準で、アルカリ土類金属量として0.01質量%であり、好ましくは0.05質量%、さらに好ましくは0.1質量%、特に好ましくは0.15質量%である。一方、(B)成分の含有量の上限値は特に限定はないが、潤滑油組成物全量基準で0.7質量%以下が好ましく、0.4質量%以下であることが特に望ましい。

(B)成分の含有量が上記下限値未満の場合には、既に述べた(A)成分と後に述べる(C)成分を併用した場合でも、ピッチングやフレーキングなどの疲労を防止する効果が不足し、一方、(B)成分の含有量がアルカリ土類金属量として0.7質量%を超える場合は、組成物の酸化安定性が低下する恐れがある。

【0041】

(4) (C)アルカリ金属ホウ酸塩もしくはその水和物

本発明の潤滑油組成物における(C)成分は、アルカリ金属ホウ酸塩もしくはその水和物である。

(C)成分のアルカリ金属ホウ酸塩もしくはその水和物としては、ホウ酸リチウム水和物、ホウ酸ナトリウム水和物、ホウ酸カリウム水和物、ホウ酸ルビジウム水和物、ホウ酸セシウム水和物などを挙げることができる。特に好ましくはホウ酸カリウム水和物である。

【0042】

これらのアルカリ金属ホウ酸塩は、例えば、ホウ素とアルカリ金属（カリウム、ナトリウム等）との原子比が 2. 0 ~ 4. 5（ホウ素／アルカリ金属）の範囲となるように水酸化カリウムもしくは水酸化ナトリウムとホウ酸とを水に溶解させ、この溶液を中性のアルカリ土類金属スルホネートまたはコハク酸イミド系無灰分散剤を含む油溶液に加え、激しく攪拌して油中水型エマルションを作り、それを脱水して得たホウ酸カリウム水和物もしくはホウ酸ナトリウム水和物の微粒子状の分散液として得ることができる。

【 0 0 4 3 】

本発明の潤滑油組成物において、（C）成分の配合量は任意であるが、通常、好ましい下限値としては、潤滑油組成物全量基準でホウ素元素量として 0. 0 0 2 質量％であり、より好ましくは 0. 0 0 5 質量％である。一方、その好ましい上限値は、潤滑油組成物全量基準でホウ素元素量として、0. 1 質量％であり、より好ましくは 0. 0 6 質量％である。（C）成分の含有量がホウ素元素量として 0. 0 0 2 質量％に満たない場合は、（C）成分配合による潤滑油組成物のピッチングやフレーキングを防止する効果に乏しく、一方、（C）成分の含有量がホウ素元素量として 0. 1 質量％を超える場合は、潤滑油組成物の貯蔵安定性が低下する恐れがあるため、それぞれ好ましくない。

【 0 0 4 4 】

なお、（C）成分を上述のように中性のアルカリ土類金属スルホネートに分散させたものとして得る場合には、潤滑油組成物において当該アルカリ土類金属スルホネートが含有されることになるが、当該アルカリ土類金属スルホネートと前記（B）成分とのアルカリ土類金属量の合計量が、前述の（B）成分の含有量の範囲内であれば差し支えない。

【 0 0 4 5 】

（5）その他の添加剤

潤滑油組成物としての性能をさらに高める目的で、公知の潤滑油添加剤を加えることができる。添加できる添加剤としては、例えば、（D）ホウ素を含有しない無灰分散剤、（E）摩擦調整剤、（F）酸化防止剤、（G）極圧添加剤、（H）摩耗防止剤、（I）粘度指数向上剤、（J）錆止め剤、（K）腐食防止剤、（

L) 流動点降下剤、(M) ゴム膨潤剤、(N) 消泡剤、(O) 着色剤等を挙げることができる。これらは単独で、あるいは数種類組合わせて用いることができる。

【0046】

(D) ホウ素を含有しない無灰分散剤

本発明の潤滑油組成物に併用可能なホウ素を含有しない無灰分散剤としては、具体的には(A)成分の項で述べたホウ素化合物で変性する前の無灰分散剤が挙げられる。本発明においては、それらの中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を、任意の量、併用することができる。本発明において、ホウ素を含有しない無灰分散剤を併用する場合は、通常、その含有量は、潤滑油組成物全量基準で0.1～10質量%であるのが望ましい。

【0047】

(E) 摩擦調整剤

本発明の潤滑油組成物に併用可能な摩擦調整剤としては、潤滑油用の摩擦調整剤として通常用いられる任意の化合物が使用可能であるが、炭素数6～30のアルキル基又はアルケニル基、特に炭素数6～30の直鎖アルキル基又は直鎖アルケニル基を分子中に少なくとも1個有する、アミン化合物、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸金属塩等が挙げられる。

【0048】

アミン化合物としては、炭素数6～30の直鎖状若しくは分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪族モノアミン、直鎖状若しくは分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪族ポリアミン、又はこれら脂肪族アミンのアルキレンオキシド付加物等が例示できる。脂肪酸エステルとしては、炭素数7～31の直鎖状又は分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪酸と、脂肪族1価アルコール又は脂肪族多価アルコールとのエステル等が例示できる。脂肪酸アミドとしては、炭素数7～31の直鎖状又は分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪酸と、脂肪族モノアミン又は脂肪族ポリアミンとのアミド等が例示できる。脂肪酸金属塩としては、炭素数7～31の直鎖状又は分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪酸の、アルカリ土類金属塩(マグネシウム塩、カルシウム塩等)や亜鉛塩等が挙げられる。

【0 0 4 9】

本発明においては、これらの摩擦調整剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を、任意の量で含有させることができる。本発明において、これらの摩擦調整剤を併用する場合は、通常、その含有量は、潤滑油組成物全量基準で0.01～5.0質量%、好ましくは0.03～3.0質量%であるのが望ましい。

【0 0 5 0】

(F) 酸化防止剤

本発明の潤滑油組成物に併用可能な酸化防止剤としては、フェノール系化合物やアミン系化合物等、潤滑油に一般的に使用されているものであれば使用可能である。

具体的には、2-6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等のアルキルフェノール類、メチレン-4、4-ビスフェノール（2、6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール）等のビスフェノール類、フェニル- α -ナフチルアミン等のナフチルアミン類、ジアルキルジフェニルアミン類、ジ-2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛等のジアルキルジチオリン酸亜鉛類、（3、5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）脂肪酸（プロピオン酸等）と1価又は多価アルコール、例えばメタノール、オクタデカノール、1、6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール等とのエステル等が挙げられる。

これらの中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物は、任意の量を含有させることができる。本発明において、これらの酸化防止剤を併用する場合は、通常、その含有量は、潤滑油組成物全量基準で0.01～5.0質量%であるのが望ましい。

【0 0 5 1】

(G) 極圧添加剤

本発明の潤滑油組成物に併用可能な極圧添加剤としては、潤滑油用の極圧添加剤として通常用いられる任意の化合物が使用可能であるが、例えば、ジスルフィド類、硫化オレフィン類、硫化油脂類等の硫黄系化合物等が挙げられる。これら

の中から任意に選ばれた 1 種類あるいは 2 種類以上の化合物は、任意の量を含有させることができる。本発明において、これらの極圧添加剤を併用する場合は、通常、その含有量は、潤滑油組成物全量基準で 0.01～5.0 質量%であるのが望ましい。

【0052】

(H) 摩耗防止剤

本発明の潤滑油組成物に摩耗防止剤としては、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、リン酸、リン酸モノエステル類、リン酸ジエステル類、リン酸トリエステル類、あるいは、リン酸、リン酸モノエステル類、リン酸ジエステル類の金属塩やアミン塩、及びこれらの混合物等が挙げられる。

ここに挙げた摩耗防止剤のうち、リン酸を除いたものは、通常、炭素数 2～30、好ましくは 3～20 の炭化水素基を含有する化合物である。

本発明の潤滑油組成物において上記摩耗防止剤を含有させる場合、その含有量は、好ましくは潤滑油組成物全量基準でリン元素として 0.005～0.2 質量%である。リン元素として 0.005 質量%未満の場合は、耐摩耗性に対して効果がなく、0.2 質量%を超える場合は、酸化安定性が悪化するため、それぞれ好ましくない。

【0053】

(I) 粘度指数向上剤

本発明の潤滑油組成物に併用可能な粘度指数向上剤としては、具体的には、各種メタクリル酸エステルから選ばれる 1 種又は 2 種以上のモノマーの重合体又は共重合体、若しくはその水添物などのいわゆる非分散型粘度指数向上剤、又はメタクリル酸エステルと、窒素化合物を含む各種メタクリル酸エステルとを共重合させたいわゆる分散型粘度指数向上剤等が例示できる。

他の粘度指数向上剤の具体例としては、非分散型又は分散型エチレン- α -オレフィン共重合体 (α -オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等が例示できる。) 又はその水素化物、ポリイソブチレン又はその水添物、スチレン-ジエン共重合体の水素化物、スチレン-無水マレイン酸エステル共重合体、ポリアルキルスチレン等が挙げられる。

【0054】

これら粘度指数向上剤の分子量は、せん断安定性を考慮して選定することが必要である。具体的には、粘度指数向上剤の数平均分子量は、例えば分散型及び非分散型ポリメタクリレートの場合では、5,000～150,000、好ましくは5,000～35,000のものが、ポリイソブチレン又はその水素化物の場合は800～5,000、好ましくは1,000～4,000のものが、エチレン- α -オレフィン共重合体又はその水素化物の場合は800～150,000、好ましくは3,000～12,000のものが好ましい。

【0055】

またこれら粘度指数向上剤の中でもエチレン- α -オレフィン共重合体又はその水素化物を用いた場合には、特にせん断安定性に優れた潤滑油組成物を得ることができる。

本発明においては、これらの粘度指数向上剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を、任意の量で含有させることができる。本発明において、これらの粘度指数向上剤を含有させる場合は、通常、その含有量は、潤滑油組成物全量基準で0.1～40.0質量%であるのが望ましい。

【0056】

(J) 錆止め剤

錆止め剤としては、例えば、アルケニルコハク酸、アルケニルコハク酸エステル、多価アルコールエステル、石油スルホネート、ジニルナフタレンスルホネート等を挙げることができる。

【0057】

(K) 腐食防止剤

本発明の潤滑油組成物に併用可能な腐食防止剤としては、潤滑油用の腐食防止剤として通常用いられる任意の化合物が使用可能であるが、例えば、ベンゾトリアゾール系、トリルトリアゾール系、チアジアゾール系、イミダゾール系化合物等が挙げられる。

【0058】

(L) 流動点降下剤

流動点降下剤としては、例えば、使用する潤滑油基油に適合するポリメタクリレート系のポリマー等を挙げることができる。

【0059】

(M) ゴム膨潤剤

ゴム膨潤剤としては、芳香族系の化合物、イオウ系の化合物等が挙げられる。

【0060】

(N) 消泡剤

消泡剤としては、例えば、ジメチルシリコンやフルオロシリコン等のシリコン類を挙げることができる。

【0061】

本発明においては、これらの添加剤の含有量は任意であるが、これらの添加剤を含有させる場合は、通常、組成物全量基準で、錆止め剤、腐食防止剤、流動点降下剤、ゴム膨潤剤の含有量は0.005～3質量%、消泡剤の含有量は0.005～0.01質量%程度である。

【0062】

(6) 製品粘度

本発明の潤滑油組成物は、100℃における動粘度が4～30 mm²/sであることが好ましく、更に好ましくは、5～25 mm²/sである。

【0063】

本発明の潤滑油組成物は、摩耗防止性、ピッチング防止性に優れているため、このような性能が要求される潤滑油、具体的には、自動車、建設機械、農業機械等のギヤ油、自動変速機用あるいは手動変速機用の潤滑油として好適に用いられる。また、その他、工業用ギヤ油、二輪車、四輪車等の自動車用、発電用、船用等のガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、ガスエンジン用の潤滑油、タービン油、圧縮機油等にも好適に使用することができる。

【0064】

【実施例】

以下、本発明の内容を実施例および比較例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【 0 0 6 5 】

(実施例 1 ～ 7 及び比較例 1 ～ 7)

基油（鉱油：100℃の動粘度が3.8 m²/s）に表1又は表2に示す各種の添加剤を添加して、各種の潤滑油組成物（表1の実施例、表2の比較例）を調製した。各添加剤の添加量は組成物全量基準である。

得られた各種の潤滑油組成物を（1）摩耗防止性試験、（2）疲労寿命試験により評価した。その性能評価の結果を各表に併記した。なお、比較用として市販の潤滑油組成物（表2の比較例5～7）についても同様に評価し、その結果を併記した。

【 0 0 6 6 】

（1）摩耗防止性試験

試験機として I A E 歯車試験機を用い、下記の方法で摩耗防止性能を測定した。摩耗試験前の歯車重量および摩耗試験後の歯車重量を測定し、摩耗試験における歯車重量減少量を判断基準として評価した。

（慣らし条件）

油温 ： 8 0 ℃
回転数 ： 2 5 0 0 r p m
荷重 ： 3 8 0 N
試験時間： 2 0 分

（本試験条件）

油温 ： 8 0 ℃
回転数 ： 3 0 0 0 r p m
荷重 ： 3 8 0 N
試験時間： 1 2 0 分

（判断基準）

一般的な市販の自動車用変速機油の摩耗量は0～100 mgの範囲であることから摩耗量が100 mg以下であれば摩耗防止性が良好な組成物であると判断した。

【 0 0 6 7 】

(2) 疲労寿命試験

試験機として二円筒疲労試験機を用い、下記の要領で疲労寿命を測定した。

(円筒)

材質 : SCM436
 形状 : $\Phi 68\text{ mm} \times 10\text{ mm}$
 硬度 : SB3000~340

(試験条件)

周速度 : 駆動側: 12 m/s 、被駆動側: 10 m/s
 油温 : 60°C
 面圧 : 12 MPa

(判断基準)

円筒表面にピッチング等の表面損傷が発生するまでの時間を疲労寿命とし、疲労寿命が50 h以上であれば、疲労寿命が長い組成物と判断した。

【0068】

【表1】

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
基油	鉱油	鉱油	鉱油	鉱油	鉱油	鉱油	鉱油
添加剤							
(A) ホウ素含有無灰分散剤 質量%[Bとして] ホウ酸変性コハク酸イミド	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07
(B) アルカリ土類金属清浄剤 質量%[Caとして] カルシウムスルホネート (300TBN) カルシウムスルホネート (10TBN)	0.14	0.14	0.14	0.24	0.07	0.12	0.14
(C) アルカリ金属ホウ酸塩 カリウムホウ酸塩水和物 質量ppm[Bとして]	0.007	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02
その他添加剤 (※1) 質量%	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
試験結果							
摩耗防止性 (IAEギヤ試験)							
摩耗重量 mg	42	16	9	11	40	37	8
疲労寿命 (二円筒試験)							
疲労寿命 h	102	77	>120	>120	93	113	58

(※1) (D)ホウ素を含有しないコハク酸イミド系無灰分散剤
 (E)アミン系及びエステル系摩擦調整剤
 (F)アミン系及びフェノール系酸化防止剤
 (H)リン系摩耗防止剤
 (I)ポリメタクリレート粘度指数向上剤
 (L)ポリメタクリレート系流動点降下剤

【0069】

【表 2】

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
基油	鉱油	鉱油	鉱油	鉱油			
添加剤							
(A) ホウ素含有無灰分散剤 質量%[Bとして] ホウ酸変性コハク酸イミド	0.002	0.05	0.05	0.05	市販SP系 ギヤ油 API GL-5	市販SP系 ギヤ油 API GL-3	市販ATF DexronIII 747 [®]
(B) アルカリ土類金属清浄剤 質量%[Caとして] カルシウムスルホネート (300TBN) カルシウムスルホネート (10TBN)	0.14	0.005	0.005	0.14			
(C) アルカリ金属ホウ酸塩 カリウムホウ酸塩水和物 質量ppm[Bとして]	0.04	0.04	0.04	—			
その他添加剤 (※1) 質量%	15.0	15.0	15.0	15.0			
試験結果							
摩耗防止性(1AEギヤ試験)							
摩耗重量 mg	116	16	26	132	3	5	22
疲労寿命(二円筒試験)							
疲労寿命 h	102	26	31	84	6	19	29

- (※1) (D)ホウ素を含有しないコハク酸イミド系無灰分散剤
(E)アミン系及びエステル系摩擦調整剤
(F)アミン系及びフェノール系酸化防止剤
(H)リン系摩耗防止剤
(I)ポリメタクリレート粘度指数向上剤
(L)ポリメタクリレート系流動点降下剤

【0070】

表1に示す結果から、本発明の潤滑油組成物（実施例1～7）は、いずれも摩耗防止性に優れ、かつ疲労寿命が長く、優れた性能を有する。

一方、表2に示す結果から、(A)成分または(C)成分の含有量が本発明の範囲未満である場合（比較例1、4）には摩耗防止性に劣る。また(B)成分の含有量が本発明の範囲未満である場合（比較例2、3）には、ピッチング等の発生により疲労寿命は短くなる。

また、最も一般的な市販ギヤ油（SP系ギヤ油）の場合（比較例5、6）や、一般的な市販自動変速機油（比較例7）では、疲労寿命が短い。

【0071】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の潤滑油組成物は、摩耗防止性に優れ、かつピッチング、フレーキング等を防止することにより疲労寿命を長くすることができる。したがってこのような性能が要求される潤滑油、具体的には、自動車、建設機械、農業機械等のギヤ油、自動変速機用あるいは手動変速機用の潤滑油として好適に用いられる。また、その他、工業用ギヤ油、二輪車、四輪車等の自動車用、発電用、船用等のガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、ガスエンジン用の潤



滑油、タービン油、圧縮機油等にも好適に使用することができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 摩耗防止性に優れ、併せてピッチング防止による疲労寿命が改善された潤滑油組成物、特に自動車用変速機油として好適な潤滑油組成物を提供すること。

【解決手段】 潤滑油基油に、(A) ホウ素含有無灰分散剤を、潤滑油組成物全量基準で、ホウ素元素量として 0. 0 2 ~ 0. 1 質量%、(B) 全塩基価 0 ~ 5 0 0 m g K O H / g のアルカリ土類金属系清浄剤を、潤滑油組成物全量基準で、アルカリ土類金属量として 0. 0 1 質量%以上、および (C) アルカリ金属ホウ酸塩もしくはその水和物を配合してなることを特徴とする潤滑油組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 1 - 2 8 2 3 1 8

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 4 4]

1 . 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 9 年 4 月 2 日
名称変更

住 所
氏 名

東京都港区西新橋 1 丁目 3 番 1 2 号
日石三菱株式会社

2 . 変更年月日
[変更理由]

2 0 0 2 年 6 月 2 8 日
名称変更

住 所
氏 名

東京都港区西新橋 1 丁目 3 番 1 2 号
新日本石油株式会社